

1-1. 石炭やチャーのラマンスペクトルの基本的な考え方について

(東レリサーチ) ○片桐 元 (出光興産) 神原信志 (CCUJ) 原田道昭

Raman Spectroscopy of Coal and Char

Gen Katagiri (Toray Research Center, Inc.)

Shinji Kambara (Idemitsu Kosan Co., Ltd., Coal Research Laboratories)

Michiaki Harada (Center for Coal Utilization, Japan)

1. はじめに

石炭やチャーの評価にラマンスペクトルが用いられるようになってきた。石炭やチャーは広い意味での炭素（カーボン）であり、そのラマンスペクトルの解釈については様々なカーボンやグラファイトの場合も含めた炭素材料のラマンスペクトルの統一的な解釈と整合性のあるものでなければならない。本講演では、石炭やチャーのラマンスペクトルがどのような構造を反映しているのかについての基本的な考え方について述べたい。

2. グラファイトのラマンスペクトル

完全な構造を有するグラファイトの結晶構造(D_{6h}^4)から期待される振動モードは、

$$\Gamma = A_{2u}(\text{IR}) + 2B_{2g} + E_{1u}(\text{IR}) + 2E_{2g}(\text{R})$$

であり、2本のラマン活性および2本のIR活性な振動モードが存在する。これらの振動モードはHOPGのラマンスペクトル($2E_{2g}$: 1581 および 42 cm^{-1}) および赤外反射スペクトル(A_{2u} : 1588, 868 cm^{-1})において実際に観測されている¹⁾。グラファイト構造に乱れが生ずると、1580 cm^{-1} のラマンバンドの他に1360 および 1620 cm^{-1} にラマンバンドがみとめられるようになり、構造の乱れが大きくなるにつれて、これらのラマンバンドの1580 cm^{-1} のバンドに対する相対強度が増し、全体にブロードな形状となることは良く知られている²⁾。グラファイト(Graphite)本来のバンド(1580 cm^{-1})をGバンド、構造の乱れ(Disorder)に対応する1360 および 1620 cm^{-1} のバンドをそれぞれD, D'バンドと略称され、これらの強度比(I_D/I_G)はR値と呼ばれ、様々な炭素材料の評価や特許における規定パラメータとして幅広く用いられている。R値はX線回折によりもとめた結晶サイズ(La)と逆相関を示すといわれているが、R値の意味するものはそれほど単純ではなく、安易に用いれば誤った解釈を導くことにもなりかねない。R値を用いた評価の問題点を以下にまとめた³⁾。

- ① R 値は本質的に励起波長に依存する。
- ② 装置光学系の分光感度特性に依存する。
- ③ 表面感度の高いラマンスペクトルとバルクを評価する X 線回折との比較には注意を要する。
- ④ R 値と黒鉛化度の関係はある程度黒鉛化度の高いもの（一般的には熱処理温度にして 2000℃以上）について成り立つ。

3. 炭素材料のラマンスペクトルの解釈

上記のような炭素材料のラマンスペクトルの特徴的な挙動を説明する考え方として、以下の3つをあげることができる。

(1)結晶のエッジにおける全対称モード²⁾

グラファイト構造に乱れが生じ、結晶サイズが有限となることによって、結晶子の周辺での対称性が変化する。D および D'バンドはこのような対称性の変化によってラマン活性となった全対称(A_g)モードによる。

(2)波数ベクトル選択則のくずれによる分散曲線の特異点の寄与⁴⁾

結晶のラマン散乱は運動量保存則の制約から、フォノンのエネルギー(E)と波数ベクトル(k)の間の分散関係における $k=0$ の点においてのみ生ずるが、構造の乱れによって $k=0$ 選択則が破れ、ラマン散乱は Brillouin zone の全領域から生ずるようになる。分散曲線の変曲点や極値などの特異点において振動の状態密度が高くなり、D や D'バンドが観測される。

(3)多環芳香族化合物のラマンスペクトルの重ね合わせ⁵⁾

炭素材料は多くの多環芳香族化合物の混合物であり、ラマンスペクトルはその各構成成分のラマンスペクトルの重ね合わせになる。多くの多環芳香族化合物では 1600 cm^{-1} および $1300\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ に比較的強度の高いラマンバンドが共通してみとめられる。前者は比較的純粋な環の C=C 伸縮振動、後者は環の呼吸振動（環全体が呼吸するように伸び縮みする）によるものである。多環芳香族化合物のラマンバンドの多くは全対称モードであり、(前期)共鳴ラマンによる強度の増大を受けていると考えられる。

これら3つの考え方はいずれも炭素材料の複雑なラマンスペクトルをうまく説明できるものであり、どれが正しくてどれが誤っているという性質のものではない。しかしながら、石炭やピッチ程度のものには3番目の考え方がもっとも現実的であり、コークス程度になってはじめて1番目や2番目の考え方も意味を持つようになる。

4. 熱処理によるラマンスペクトルの変化

代表的な易黒鉛化性および難黒鉛化性炭素を熱処理した場合のラマンスペクトルの変化を図1に示す。石炭の場合も種類やマセラルにより異なるが、概ねこれらと同様と考えることができる。

石炭では縮合環の大きさがまだ小さいため、縮合環は比較的平面に近い構造をとっているものと考えられる (図 2 (a))。1600 cm^{-1} 付近のバンドは環の C=C 伸縮振動によるものであり、縮合環の大きさや形状によるピーク波数の違いは小さく、比較的サーブなバンドを示す。一方、および 1360 cm^{-1} 付近のバンドは呼吸振動によるものであり、縮合環の大きさや型、置換基の位置による影響を受けるためブロードな形状となる。

石炭を熱処理すると縮合環は大きくなろうとする。しかしながら、架橋やヘテロ原子の存在、立体的な制約のため、縮合環は平面構造をとれず、曲がりくねった状態で発達する (図 2 (b))。したがって、環には大きなストレスがかかり、C=C 伸縮振動のエネルギーもこのストレスの大きさによって大きな影響を受け、プロ

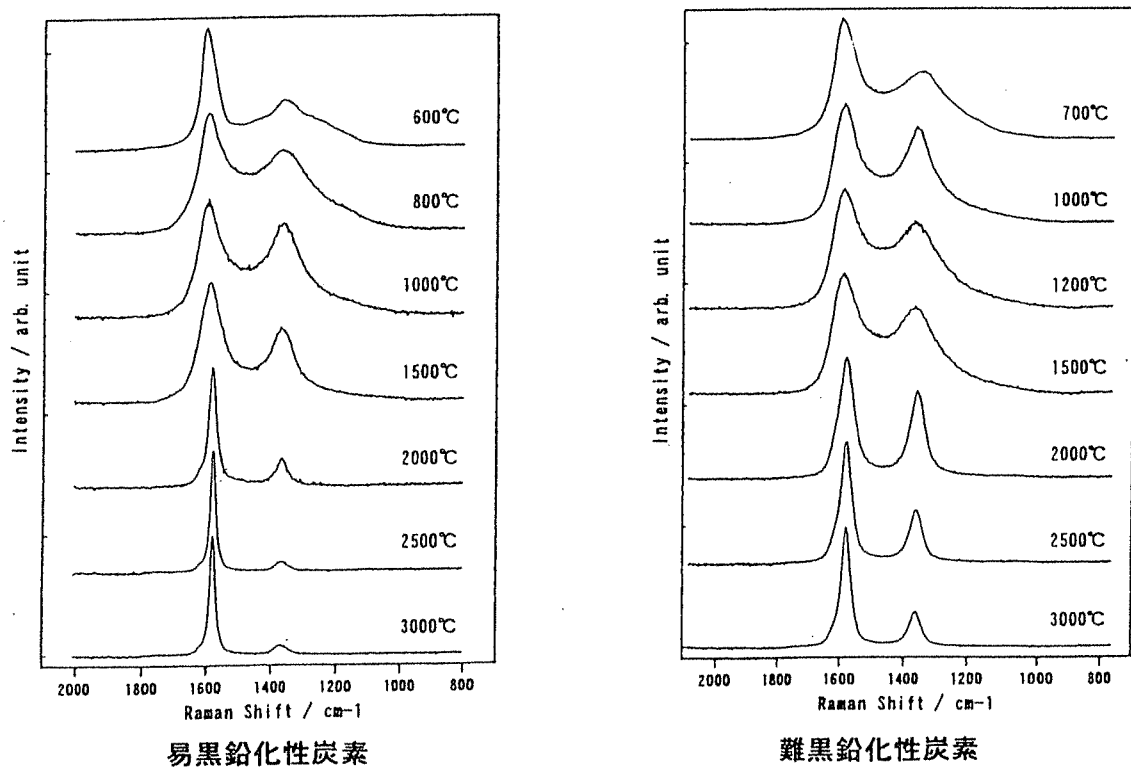


図 1 熱処理した易黒鉛化性および難黒鉛化性炭素のラマンスペクトル

ードとなる。一方、呼吸振動については縮合環が大きくなることによって縮合の型による依存性は減少し、むしろ未処理のものよりシャープとなる。

さらに熱処理温度が高く黒鉛化の領域になると、縮合環はますます発達するが、平面性も増し歪みが除去されるため (図 2 (c))、ラマンバンドは急激にシャープとなり、グラファイトのラマンスペクトルに近づいてゆく。

以上のような説明により、様々な炭素材料のラマンスペクトルおよびその熱処理による構造変化について定性的な説明を行うことが可能である。これを、より定量的なものとするために前述の易黒鉛化性および難黒鉛化性炭素の熱処理によるラマンスペクトルの変化について考察する。

1600 cm^{-1} 付近の G バンド、1360 cm^{-1} 付近の D バンドおよびそれらの間の谷 (V) の部分における強度比 (I_D/I_G , I_V/I_G および I_V/I_D) をもとめた。 I_D/I_G はグラファイトの場合の R 値に相当し、 I_V/I_G (谷/ピーク比) はラマンバンドの半値幅に対応するようなパラメータとみなすことができる。これらのパラメータと温度の関係を見ることにより、易黒鉛化性と難黒鉛化性炭素の熱処理による挙動を比較することが可能である。これより、 I_D/I_G が炭素の構造と明確な相関を示すのは易黒鉛化性炭素で 1500 $^{\circ}\text{C}$ 以上、難黒鉛化性炭素で 2000 $^{\circ}\text{C}$ 以上の領域のみであることがわかる。このようにパラメータの動きが複雑であるため、単一のパラメータでは炭素の構造とラマンスペクトルの相関を議論することが困難である。そこで、これら I_D/I_G と I_V/I_G のマップを描いたものを図 3 に示す。易黒鉛化性と難黒鉛化性炭素では熱処理による挙動が大きく異なっていることがわかる。このようなマップを作成することによってその炭素材料の特性について豊富な知見を得ることが可能となる。石炭やチャーについてもこのようなマップを作成し、石炭の種類、プロセス条件などとの対応を調べてゆくことによって、さらに詳細なキャラクタリゼーションを行うことが可能になるものと期待される。

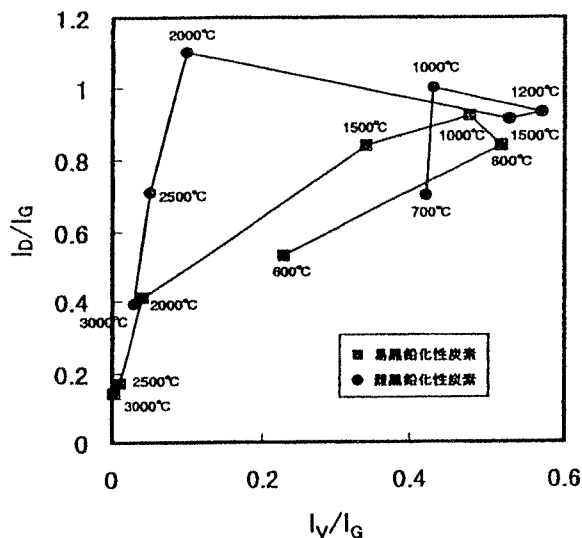
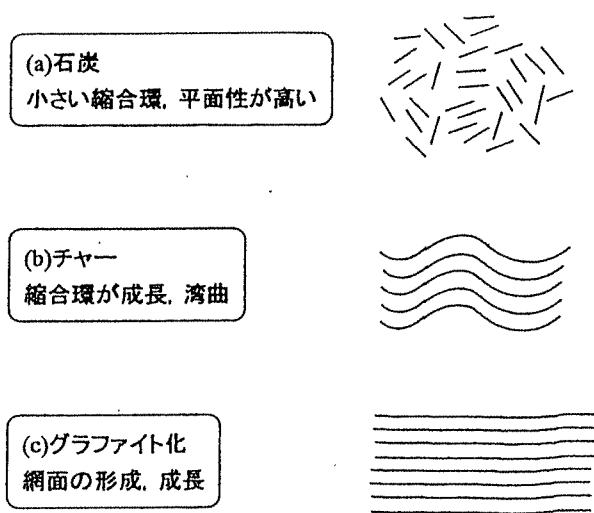


図 2 炭素材料の熱処理による構造変化

図 3 易黒鉛化性と難黒鉛化性炭素のラマンスペクトルにおける I_D/I_G と I_V/I_G のマップ

[参考文献]

- 1) R.J. Nemanich, G. Lucovsky and S.A. Solin, Mater. Sci. Eng., 31, 157 (1977).
- 2) F. Tuinstra and J.L. Koenig, J. Chem. Phys. 35, 1126 (1970).
- 3) 片桐 元、炭素 1996 [No.175] 304-313.
- 4) R.J. Nemanich and S.A. Solin, Phys. Rev. B20, 392 (1979).
- 5) M. Nakamizo, R. Kammereck and P.L. Walker, Jr., Carbon, 12, 259 (1974).

[謝辞] 本研究の一部は石炭利用総合センター石炭利用基盤技術プロジェクトによる委託研究によって行われた。